# METHÖD AND APPARATUS FOR WASHING SUBSTRATE USING SUPERCRITICAL GAS OR LIQUEFIED GAS

Patent number:

JP63179530

Publication date:

1988-07-23

Inventor:

OKOCHI ISAO; KUBOTA MASAYOSHI; MATSUZAKI HARUMI; TAKAHASHI

SANKICHI; MOCHIZUKI YASUHIRO

Applicant:

HITACHI LTD

Classification:

- international:

B08B3/00; G11B5/84; H01L21/304; B08B3/00; G11B5/84; H01L21/02; (IPC1-7):

B08B3/00; G11B5/84; H01L21/304

- european:

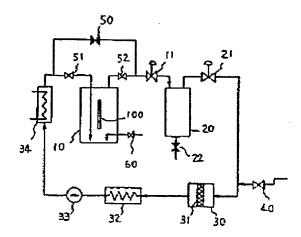
Application number: JP19870009859 19870121 Priority number(s): JP19870009859 19870121

View INPADOC patent family

Report a data error here

## Abstract of JP63179530

PURPOSE: To make it possible to ensure removal of very minute contaminated material quickly, by bringing filtered and cleaned supercritical gas or liquefied gas into contact with the contaminated material, which is attached to a sub strate and with which the substrate is impregnated, and by extracting the con taminated material into the supercritical gas or the liquefied gas. CONSTITUTION: A first container 10 and a second container 20, which contain a plurality of semiconductor wafers 100, are linked with a pressure regulating valve 11. A pressure regulating valve 21 is arranged at the outlet of the con tainer 20 and linked to a filter 30. The filter is linked to the first container 10 again through a cooler 32, a pressure pump 33 and a heater 34. Thus a circulating system is constituted. Mixed material in gas is removed in the filter 30. The gas is made to be in a supercritical state, and a contaminated material in the semiconductor wafer 100 is extracted into the gas. The supercritical gas including the contaminated material is recovered into the container 20, which is kept at a critical point or less. The contaminated material is recovered with a filtering material, and the clean gas is recirculated. Thus the circulating gas can be kept clean, and washing effect can be displayed.



Family list 2 family member for: JP63179530 Derived from 1 application.

Back to JP63177530

METHOD AND APPARATUS FOR WASHING SUBSTRATE USING SUPERCRITICAL GAS OR LIQUEFIED GAS

Publication info: JP2574781B2 B2 - 1997-01-22 JP63179530 A - 1988-07-23

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

#### ⑩特許出願公開

# 母 公 開 特 許 公 報 (A) 昭63 - 179530

@Int Cl.4

證別記号

庁内整理番号

四公開 昭和63年(1988) 7月23日

H 01 L 21/304 B 08 B 3/00 G 11 B 5/84 D - 7376 - 5F

6420-3B

Z-7350-5D 審査請求 未請求 発明の数 4 (全7頁)

**図発明の名称** 超臨界ガス又は液化ガスによる基板の洗浄方法およびその装置

. ②特 願 昭62-9859

功

**20**出 **夏** 昭62(1987)1月21日

20発明者 大河内

茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研

究所内

**砂発明者 久保田 昌良** 

茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研

究所内

网络 明 者 松 崎

晴 美

茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研

究所内

**郊発 明 者 髙 橋** 

煌 吉

茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研

究所内

外2名

⑪出 願 人 株式会社日立製作所

東京都千代田区神田駿河台4丁目6番地

②代理人 弁理士小川 勝男

最終頁に続く

朗 額 書

1.発明の名称

超電界ガス又は被化ガスによる基板の洗浄方法 およびその数量

- 2. 特許請求の範囲
  - 1。(1) 基板に付着・含浸した汚染物質に超應界 ガスまたは被化ガスを接触させて、前配汚 染物質を超臨界ガスまたは液化ガス中に抽 出する第一の工程、
    - (2) 汚染物質を抽出した的記ガスを減圧し、 その減圧比を調整することによつて析出す る前記ガス中の汚染物質の平均粒名を開節 して析出する第二の工程、
    - (3) 前記減圧したガスを濾過することにより ガス中に飛散する折出物を験会し、該ガス を清浄化する第三の工程、および
  - (4) 減過した減圧ガスを昇圧して超電界ガス または液化ガスとして前記第一の工程に供 給する第四の工程とからなることを特徴と する超電算ガスまたは液化ガスによる基板

の洗浄方法。

- 2. 前記基板が半導体基板。磁気デイスク基板または光デイスク基板のいずれかであることを特徴とする幹許請求の観囲第1項記載の洗浄方法。
- 3. 前記超臨界ガスまたは被化ガスがアンモニア (NHs)、二酸化炭素(COs)または繁素 (Ns)などの非酸化性ガスであることを特徴 とする特許請求の範囲第1項記載の洗浄方法。
- 4. (1) 基板に付着・含浸した汚染物質に、超臨 界ガスまたは液化ガスと相互溶解性が高く 酸基极界面における網和化を高める第三成 分を添加した超離界ガスまたは液化ガスを 接触させて、前記汚染物質を該細端界ガス または液化ガス中に抽出する第一の工程。

  - (3) 前記減圧したガスを減過することにより ガス中に飛散する祈出物を除去する第三の

工稿、および

- (4) 渡過した減圧ガスを昇圧して超臨界ガス または被化ガスと前記第一の工程に供給す る第四の工程とからなることを特徴とする 超臨界ガスまたは被化ガスによる基板の洗 浄方法。
- 5. 前記第三成分が有機清菓。験またはアルカリのいずれかであることを特徴とする特許請求の 範囲第4項記載の洗浄方法。
- 6.(1) 汚染物質の付着・含浸した基板を配置し、 該基板に超臨界ガスまたは液化ガスを接触 させる洗浄手段、
  - (2) 前記洗浄手段とガス通路によつて接続されてガスを滅圧し、その滅圧比を調整することによつて該ガス中の汚染物質の折出粒径を調整する折出手段、
  - (3) 前記析出手段とガス通路によつて接続されて流入するガスを濾過する濾過手段および
  - (4) 前記建過手段と前記洗浄手段との間にガ

被化ガスへ供給する供給手段および

(5) 前記供給手段と前記減圧手段との間にガス通路によつて接続されて、前記洗浄手段をパイパスするパイパス手段とからなることを特徴とする超階界ガスまたは液化ガスによる基板の洗浄姿置。

### 3. 発明の詳細な説明

#### 〔産業上の利用分野〕

本発明は磁気デイスクや半導体ウェハ等の製造プロセスにおいて搭板に付着・含浸した超微細な 汚染物質を超端界ガスを用いて迅速かつ確実に除 去し得る基板の洗浄方法及びその装置に関する。 〔従来の技術〕

最近、華板状のウエハ表面に薄膜を形成するウエハ表面に薄膜を形成するの類でいることを集めているととなる。 の如くであるが、その表面の汚染を除去するには は要選工程途中あるいは完成品等の品体とと はで意大な問題となる。例えば、半導体の は、単結晶板にSiOz, SiNあるいは に算を形成し、さらには、その表面に算を ス通路によつて接続されて減過手段倒より 流入するガスを昇圧して超臨界ガスまたは 被化ガスへ供給する供給手段とからなるこ とを特徴とする超臨界ガスまたは液化ガス による基板の洗浄装置。

- 7. 前記基板が半導体基板、磁気デイスク基板または光デイスク基板のいずれかであることを特徴とする特許請求の範囲第6項記載の洗浄装置。
- 8. (1) 汚染物質の付着・含浸した基板を配置し、 該基板に超端界ガスまたは液化ガスを接触 させる洗浄手段、
  - (2) 前記洗浄手段とガス道路によつて接続されてガスを減圧し、その減圧比を調整することによつて該ガス中の汚染物質の析出教 径を割覧する析出手段、
  - (3) 前記減圧手段とガス通路によつて接続されて浅入するガスを譲過する濾過手段、
  - (4) 前記減過手段と前記洗浄手段との間にガス通路によつて接続されて減過手段側より 流入するガスを昇圧して超略界ガスまたは

も設別、意念展、有機物、あるいは、これらの無機及び有機質からなる機粒子等多様であり、これらを洗浄する技術の良否が得られる製品の良否を決定づけるといっても過ぎではない。また、洗浄に明続いて、ウェハ表面に付着する水分も製造工程にとって不具合であり、上記した洗浄を施行した後に放ウェハを乾燥して各工程に送り出される。

世来の半導体やウストンでは、 を被決した、 を被決した、 を被決した、 を被決した、 を被決した。 をでは、 をでは、 をでは、 をでは、 をでは、 をできる。 でいる。 でい。 でいる。 でい。

集集質が溶解して存在し、単に蒸発させただけではそれが新出して洗浄効果を消失し、製品が 留りあるいは信息性を低下させる恐れが多い。 また、上記した蒸気乾燥あるいは流心力による 方法によれば、微粒子等の付着を助止できると しても、自然放置によって阿様の悪影響を生ず る上に、時間も掛り、保守。保安管理に多大な 労力が必要となる。

(4) ガス体・液体を使用して、かかる半導体ウェ ハを洗浄するものでは、その洗浄剤であるガス 及び液中に該門染物質、特に、微粒子等の固形 分が混入することにより、洗浄工程中に再汚染 することになり、極力、洗浄剤中に基入した汚 染物質を取り除く必要がある。

特に、特琅昭59~502137号公報に記載された「超臨界ガスによる物品の浄化方法」においては、超臨界ガス中に混入し、飛散している機能な汚染物質については何の配慮もなされておらず、半導体プロセスのような超微観加工技術においては十分な清浄化方法となっていなかった。

気乾燥と呼ばれ、水分の除去と教牧子の再付着を 防止するといわれている。また、半部体ウェハを 容器に収納し、抜ウエハを回転させたままで純水 を破鬱して水洗し、回転を持続させてウエハ表面 に付着した水を遠心力で吹き飛ばす機械的な方法 がみられる。

### [発明が解決しようとする問題点]

上記した従来の答被処理によるウェハの洗浄および水洗して後に乾燥するものでは、次に残配する問題が存在する。

- (1) 洗浄剤として使用される有機溶剤中には、有容,引火性,爆発性のものが少なくなく、その取り扱いに注意を要する。
- (2) 汚染の種類に応じて多様な薬剤を使用し、緑 返し複雑な洗浄工程を経なければならず、各溶 被処理に移送する間に外気との接触によつてウ エハ表面に形成される酸化被膜を酸洗浄し、さ らに、付着した薬材を水洗して後に乾燥するな ど洗浄・乾燥の所要時間が長くなる。
- (3) 鶫水による水洗を行つても、その鮠水中に汚

本発明は、上記した従来技術の欠点及び要請に 職みて、半導体ウエハ等に付着する持続物質を清 浄に除去し、かつ、洗浄剤の液浄化を容易に計り 得る新規な洗浄方法及びその装置を提供するにあ る。

#### [問題点を解決するための手段]

ここで、超磁界ガスとは圧力一温度の状態図において、臨界温度以上、且つ、臨界圧力以上の状態にあるものであり、液化ガスとは、その状態のにおいて飽和温度及び飽和圧力以上にあってのを動り、大気圧、常温においてガス又は超磁化である。本発明における液化ガス又は超磁化をある。NHa、CO2、N2 などの非酸化性スパ使用できるが、コスト及び保安面でCO2 が好適である。

該ガスの滑浄化に使用する瀘過材は少なくとも 該ウエハの線幅より小さな粒子を捕捉できるもの であつて、多孔質の金属焼結材、ガラスや石英な どの繊維材など該ガス等により溶出する有機材を バインダーとして使用していないものが好適であ ス

また、新たに原料ポンペ等から供給するガスも上記と同様に減過処理して使用することにより清浄なガスとして使用できる。ここで、液化ガスを原料として供給する場合は液状でなく、ガス状態で減過する方が固形分の仕分けが容易であり、処

る。 従つて、核化炭酸ガスに添加する上記第3 成分をウエハの汚染物質に応じて選択し、 上記したと同様に圧力及び温度を適宜に保持することによってウエハ表面を清浄にできるものであり、 これらの添加材を浄化し、 上記した清浄な該ガス側に添加することによつて好道な洗浄を実施できる。

次に、上記した洗浄方法を設返すことによって 第1の容器内で清浄となった該ウェハは、その容器上流から第2の容器に迂回する経路を受けることにより、該ガスの圧カ/又は温度を保証しておき、第1の容器を大気度を設けしておき、第1の容器を大気度の体に受ける。 超へ送り出す。次いで、海染された半辺に所定の条件に保持する。

さらに、拡散工程などの意金属等をきらう工程 にあつては、通常のアルカリノ散洗浄によつて重 金属等の整溶性汚染物質を排除し、能水で洗浄し てから、第1の該容器内に該ガスを導入し、その 臨界点以上に昇圧ノ昇進し、水洗によつて付着し 理後にそのガス圧力に対する飽和温度以下に冷却 することで容易に被化できる。

次に、半導体ウエハに付着する汚染物質によつ ては、上記した液化炭酸ガスが該ウエハ界面と完 全に接触あるいは侵速することを妨げる。このた めに、液化炭酸ガスと相互溶解性の高い有機溶媒。 酸/アルカリ等を第3成分として少量酸加して混 合することによつてはウエハ昇面における親和性 を高め、汚染物質の抽出を促進させる。この第3 成分としてはCO2 の臨界点に近いものを遊べば よい。蔭有機溶媒としては、炭化水炭系,ハロゲ ン化炭化水素系,アルコール系,ケトン系が挙げ られる。何えば、ヘキサン,ペンゼン,トルエン 等の炭化水素系有機溶媒は嵌化炭酸ガスによく溶 解し、ジクロルメタン等のハロゲン化炭化水煮系 のものも撹拌することにより溶解する。エタノー ル等のアルコール系有機常媒では、無水のもので 被化炭酸ガスによく溶解し、アセトン等のケトン 系有機溶媒は完全に溶解する。また、酸/アルカ りとしては、HCa,HF,NHa 等が好適であ

た水滴を該超臨界ガスで抽出し、さらに、第2の容器で水を回収することにより半導体ウエハの水分を完全に除去して乾燥状態に至らしめてから上記と同様に該ウエハを取り出し、検良の製造工程へ送り出す。

#### (作用)

に、試ガスと相互溶解性の高い有機溶媒等を添加することによつて、該ウエハ界面における試ガス及び該溶媒の銀和性を増すので、様々な汚染物質の拡散を早め得る。さらに該ガスと水との相互溶解性は小さいが、上記したと同様に、該ガスの排出によつてウエハ表面で濃縮することなく水分を除去し、乾燥状態となる。

また、水酸化アンモニウム/塩酸核で無機質を 除去し、その溶液を超水で洗い流してから上記の 処置を施こしてウエハの付着水を同様に除去させ ることができる。

さらに、第2の容器は、洗浄剤とする超臨昇ガスの臨界点以下に減圧・調整されるから、該洗浄剤はガス状態に転じ、超臨界ガスに高位で溶解する汚染物質は平均粒径が調整されて析出する。また、水分も被液となつて析出することによつて、第1の容器に取納される該ウエハに付着する汚染物質は、循環中に該第2の容器あるいは進過材で完全に逃断され清浄化される。一般に、半導体製造に使われる純水の不純物濃度は200~50ppb

る。この蒸被の添加は、終客器10に至る入口系 すなわち加熱器34の後端に少量注入してもよい。 閉閉弁40は、CO2 ガスを循環系に供給するた めのものであり、該建過器30は前配した該ウエ ハの線幅寸法より粒径の小さな混入物を捕捉でき る波材31を選択的に設着する。また、該進過器 30は、第2の客籍20で析出させる汚染物質の 循環せる該ガス中の很入分も同様に捕捉する。そ して、清浄となつた該ガスを冷却器32に導入し て被化し、圧送ポンプ33でガスの臨界圧力以上 に昇圧し、さらに加熱器34で臨界温度以上に昇 置し、超臨界ガスを該容器10に導入して、該ウ エハと接触させて、彼ウエハを洗浄する。この時 に、弁60を開いて、第3成分の業所を遺宜に圧 送して添加してもよい。該第1の容器10でガス 中に抽出された汚染物質は、第1の容器の圧力を 陸界点以上に保つ圧力調整井11を介して該第2 の容器20に放圧される。該容器20は、圧力調 整弁21により選界点以下に調整する。あるいは、 該弁21を省略して該容器20から冷却器32底

位であり、その水分が除かれ不規物が析出する平均粒径は約0.2~0.5 m となる。従つて、該違材の目標を現在半導体プロセス等で使用されている0.1 m 以上を錯提できる違材を用いることで該第1の容器に再供給する領環ガスは精浄に維持でき、洗浄効果を発揮することができる。

#### (実施例)

本発明による実施例を図面によって説明する。 第1図は、本発明の実施例を示し、複数個の半導体ウエハ100を収納する第1の容器10と第2 の容器20は圧力調整弁11で連結され、さらに 減容器20の出口に圧力調整弁21を配置して適 過器30に連結し、冷却器32,圧送ポンプ33 及び加熱器34を介して再び第1の容器10に連 結する領標系(各系の符号は悄略する)を構成する。 該容器10は、入口及び出口系にそれぞれ関 団弁51,52を備え、さらに、該弁51の経路中 ら該弁52を迂回する経路を構成し、その経路中 に弁50を装備させる。また、弁80を有する系 は、前記した第3成分を添加するためのものであ

前まで臨昇点以下のガス状態に保持するように設計してもよい。従つて、該客器20でガス体と関形分又は被分に分離され、ガス体は、圧力調整弁21を介して再びガス中の混入物を濾過して洗浄剤として使われる。ここで、弁22は、該容器20の折出物を排出させるためのものである。また、臨界点以上に昇温するための手段は、温度降下を防止することも有効である。

次に、洗浄した半導体ウエハは、鉄容器10を 迂回する経路の弁を開け、前後の弁51および 52を閉じて後に、大気圧まで放圧し、取り出せ ばよい。従つて、鉄容器10はシール材等で締結 密閉でき、フランジ等で分割・組立てできる構造 であれば好都合である。

第2回は、他の実施例を示し、アルカリノ酸洗 沙し、純水で洗浄して後に該ウエハを乾燥状態に 至らしめる具体的な一例を示す。該客部10に弁 70と弁71を配置し、弁70を開いて、順次に 薬剤、純水を導入し弁71を開いておいて汚象物 質を洗い落し、直ちに密閉して井51,52を閉き、次いで井50を閉じて、所定の圧力/温度条件に保つて、該ウエハに付着する水液を同様に抽出除去して乾燥させ、前記したと同操作によつて清浄な半導体ウエハを取り出して次の製造工程へと送り出すことができたものである。

第 1 表

	実施例1	英旗例 2	実施例 3
污染对象物	エステル	油脂	水
液化炭酸ガス 消 費 量 比	5.6	9 8	5 5

次に、炭酸ガスによつて、本発明を実施した代 表例を第1表に取練めて示す。 汚染対象物として エステル。 油脂。水につき、その定量を該容器 10に収納し、密度的 0・7 5 g / cd の超臨界炭 散ガスと接触させ、それらの定量分が完全に無く なるための炭酸ガスの消費量すなわち、洗浄に使 われる実質ガス必要量を調べ、汚染対象物の単位

に保つた容器内に回収し、さらに進材で汚染物 質を回収できるので、清浄なガスを再循環によ つて良好な洗浄及び乾燥作用を発揮する。

- (3) 溶剤としてCO2 等の不活性ガスを使用できるから無害、爆発等の危険性がなく取扱い易い。
- (4) 従来に比べ薬剤の使用を大巾に削減できる。
- (5) 洗浄に引続いて、該ウエハを直ちに乾燥状態 にでき、作業上の製品歩留りが向上する。また、

該ガスを領環しながら、清浄な該ウエハを取り 出せるから能率的な製造プロセスを組める。

以上のように、本発明によつて最適な洗浄方法と乾燥方法を借えた半導体製造プロセスを提供できるものである。又、文賦で述べた如く、ディスクの製造プロセスにおいても、その表面における 汚染機構は関係であり、本発明の作用、効果を同じく発揮できることを附記する。

#### 4. 図页の簡単な説明

第1図は、本発明の具体的な実施例の概念を説明する系統圏を示し、第2図は、第1図中の第1の容器の本発明の他の実施例を示す系統図である。

容積(単位はリットル)当りの比率に換算して示した。 従って、実施例1,2から半導体ウェハに付着する汚染物質を除去できることを示し、その付着量とガスの頻環流量を選定することにより所要時間を計れる。さらに、実施例3から版ウェハに付着する水満を除去し、乾燥状態(要求に応じた水分量までの状態)に至らしめ得ることを示している。

以上から、本発明の特徴である半導体ウェハの洗浄及び乾燥作用を超離界ガスを使用して効果的に発揮させる該ウェハの製造プロセスを提供できる。

#### 〔発明の効果〕

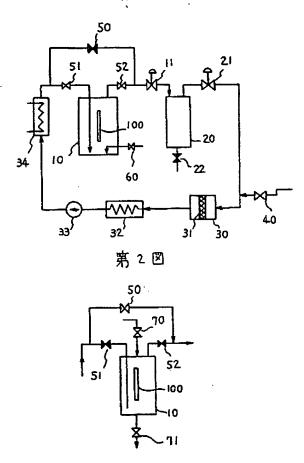
本発明によつて、次に列記する効果がある。

- (1) ガス中の混入物を除去し、該ガスを超臨界状態にすることにより半導体ウエハの汚染物質を該ガス側に抽出するので、該ウエハ表面で濃縮されないから、該ウエハの線幅に残留することなく洗浄できる。
- (2) 汚染物質を含有した組臨界ガスを臨界点以下

10,20…第1及び第2の容器、11,21… 圧力調整弁、30…歳過器、31…歳材、32… 冷却器、33…圧送ポンプ、34…加無器、50, 51,52,70,71…各開閉弁、100…半 準体ウエハ。

代瑪人 井理士 小川勝男

第1図



第1頁の続き

母 第 明 者 第 月 康 弘 茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研 究所内 THIS PAGE BLANK (USPYO)